



23234

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 38 927 A 1**

⑥1 Int. Cl.⁸:
B22 F 3/11

10/531,887

- ②1 Aktenzeichen: 196 38 927.5
②2 Anmeldetag: 23. 9. 96
④3 Offenlegungstag: 26. 3. 98

DE 196 38 927 A 1

⑦1 Anmelder:
Forschungszentrum Jülich GmbH, 52428 Jülich, DE

⑦2 Erfinder:
Nelles, Heinz, 52459 Inden, DE; Buchkremer, Hans
Peter, Dr., 52525 Heinsberg, DE; Stöver, Detlev, Dr.,
52382 Niederzier, DE

⑤6 Entgegenhaltungen:
DE-AS 17 58 417
DE 30 21 384 A1

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zur Herstellung hochporöser, metallischer Formkörper

⑤7 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung hochporöser Formkörper aus Metall. Ein als Ausgangsmaterial verwendetes Metallpulver wird mit Platzhaltermaterial vermischt. Das Platzhaltermaterial ist so gewählt, daß es in Vakuum bei einer Temperatur unterhalb der Sintertemperatur des Metallpulvers sublimiert. Aus der Mischung wird ein Grünkörper gepreßt. Das Platzhaltermaterial wird aus dem Grünkörper unter Vakuum oder Schutzgas thermisch ausgetrieben. Dabei wird der entstehende Dampf abgezogen. Anschließend wird der Grünkörper zum Formkörper gesintert. Das Verfahren weist gegenüber dem Stand der Technik den Vorteil auf, daß das Platzhaltermaterial auf besonders einfache Weise aus dem Grünkörper entfernt werden kann, ohne daß erhebliche Verunreinigungen zurückbleiben.

DE 196 38 927 A 1

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung hochporöser Formkörper aus Metall, mit nachfolgend genannten Verfahrensschritten

- ein als Ausgangsmaterial verwendetes Metallpulver wird mit Platzhaltermaterial vermischt
- aus der Mischung wird durch Pressen ein dem herzustellenden Formkörper entsprechender Grünkörper geformt,
- das Platzhaltermaterial wird aus dem Grünkörper entfernt,
- der Grünkörper wird zum Formkörper gesintert.

Das Pressen von Metallpulvern zur Herstellung von porösen Metallkörpern ist bekannt. Zur Erzeugung der gewünschten Porosität können den Metallpulvern dabei sogenannte Platzhaltermaterialien zugegeben werden, die es ermöglichen, die gewünschte Porosität zu stabilisieren. Nach Pressen von Grünkörpern aus dem Pulvergemisch ist das Platzhaltermaterial dann aus den Grünkörpern so zu entfernen, daß der Grünkörper allein noch vom verbleibenden Metallpulvergerüst gehalten wird, das zwischen seiner Gerüststruktur Hohlräume aufweist. Der Grünkörper weist somit die spätere poröse Struktur des Formkörpers bereits auf. Beim Austreiben des Platzhaltermaterials ist dafür Sorge zu tragen, daß das Metallpulvergerüst erhalten bleibt. Mittels nachfolgendem Sintern der Grünkörper entsteht ein hochporöser Formkörper, wobei die Berührungsflächen der Pulverteilchen beim Sintern diffusionsverbunden werden.

Als Platzhaltermaterialien zur Ausbildung poröser metallischer Formkörper sind zum einen relativ hochschmelzende organische Verbindungen bekannt, welche durch Verdampfen oder Pyrolyse (Cracken) und Lösen der entstandenen Crackprodukte mittels geeigneter Lösungsmittel aus den Grünkörpern entfernt werden. Problematisch sind hierbei der erhebliche Zeitaufwand bei der Entfernung des Platzhaltermaterials sowie die Crackprodukte, die mit nahezu allen pulvermetallurgisch zu verarbeitenden Metallen, wie Ti, Al, Fe, Cd, Ni etc., reagieren und als nicht lösbarer Rückstand nicht vertretbar hohe Konzentrationen an Verunreinigungen hinterlassen. Nachteilig wirkt sich auch bei Verwendung von Thermoplasten, die durch Erwärmen des Grünkörpers entfernt werden, die Expansion am Glasübergangspunkt aus, die notwendige Stabilität des Grünkörpers wird hierdurch beeinträchtigt.

Zum anderen werden als Platzhaltermaterialien auch hochschmelzende anorganische Verbindungen wie Alkalisalze und niedrigschmelzende Metalle wie Mg, Sn, Pb etc. verwendet. Solche Platzhaltermaterialien werden im Vakuum oder unter Schutzgas bei Temperaturen zwischen ca. 600 bis 1000°C unter hohem Energie- und Zeitaufwand aus den Grünkörpern entfernt. Nicht zu verhindern sind bei diesen Platzhaltermaterialien im Grünkörper verbleibende Verunreinigungen, die insbesondere bei Formkörpern aus reaktiven Metallpulvern, wie Ti, Al, Fe, Cr, Ni, schädlich sind.

Aufgabe der Erfindung ist es, zur Herstellung hochporöser Formkörper ein Platzhaltermaterial zu verwenden, das sich in einfacher Weise und derart aus den Grünkörpern entfernen läßt, daß im fertigen Formkörper quantitativ möglichst wenig durch das Platzhaltermaterial verursachte Verunreinigungen verbleiben.

Diese Aufgabe wird bei einem Verfahren der eingangs genannten Art gemäß der Erfindung durch die in Patentanspruch 1 genannten Maßnahmen gelöst. Danach ist ein Platzhaltermaterial vorgesehen, das in Vakuum bei einer Temperatur unterhalb der Sintertemperatur des Metallpulvers sublimiert und dabei aus dem Grünkörper absaugbar ist. Bei einer Sublimation des Platzhaltermaterials verbleiben nur vernachlässigbar geringe Anteile des Platzhaltermaterials im Grünkörper, der anschließend durch Sintern zum hochporösen Formkörper verfestigt wird.

Bevorzugt als Platzhaltermaterial geeignet ist:

Carbamid (Kohlensäurediamid, $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ($\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$)), Patentanspruch 2. Auch Biuret (Carbamoylharnstoff, $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$) oder Melamin (Cyanursäuretriamid, $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$) und Melaminharze, insbesondere Melamin-Formaldehyd-Harz sind einsetzbar. Carbamid sublimiert im Vakuum bei Temperaturen oberhalb von ca. 130°C (der Schmelzpunkt von Carbamid bei Atmosphärendruck liegt bei 133°C) rückstandsfrei ohne eine Zersetzung in Biuret. Gemäß Patentanspruch 3 wird der aus Metallpulver/Platzhaltermaterial-Gemisch bestehende Grünkörper bis zum Schmelzpunkt des Platzhaltermaterials, bei Carbamid also bis ca. 130°C, mit hoher Wärmezufuhr, nach Erreichen des Schmelzpunktes unter geringer Wärmezufuhr bis zu einer Temperatur aufgeheizt, bei der das Carbamid thermisch aus dem Grünkörper bis auf vernachlässigbare Anteile vollständig entferntbar ist.

Das Platzhaltermaterial wird in sphärischer oder spratziger Form verwendet, Patentanspruch 4. Die Körnung und Menge des mit dem Metallpulver zu vermischenden Platzhaltermaterials wird je nach gewünschter Porengröße, Porenform und Porosität der Formkörper ausgewählt.

Vor dem Vermischen von Metallpulver und Platzhaltermaterial ist es vorteilhaft, das Platzhaltermaterial zu befeuchten, um die Platzhaltermaterialpartikeln mit Metallpulverteilchen möglichst vollständig zu umhüllen, Patentanspruch 5. Es entstehen kugelige Agglomerate, die gut schüttfähig und optimal zur Ausformung der Grünkörper geeignet sind.

Ist das Platzhaltermaterial aus dem Grünkörper entfernt, wird das verbliebene Metallpulvergerüst zum fertigen Formkörper gesintert.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 Anteil Platzhaltermaterial in Abhängigkeit von der erzeugten Porosität des Formkörpers,

Fig. 2 Dichte von Grünkörpern und Formkörpern bei steigender Platzhalterkonzentration.

Zur Herstellung eines porösen Formkörpers aus Titan wird Titanpulver mit Carbamidpulver als Platzhaltermaterial vermischt. Es wird marktübliches technisch reines Carbamid mit einer Molmasse von 60,06 und einer Dichte von 1,335 g/ml verwendet. Das im Ausführungsbeispiel sphärische Carbamid wies eine Schüttdichte von 0,75 g/ml auf.

Vor Vermischung mit Titanpulver wird das Carbamidpulver noch mit einer für Carbamid inerten Lösung angefeuchtet, im Ausführungsbeispiel wird Petrolether benutzt. Hierzu wird das Carbamidpulver in eine Mischtrommel gegeben.

Nach Befeuchtung des Carbamidpulvers wird in die Mischtrommel Titanpulver eingefüllt. Aus Fig. 1 ergibt sich die zuzugebende Menge Platzhaltermaterial in Gew% (Abszisse: Metallpulver + Platzhaltermaterial = 100 Gew.-%) in Abhängigkeit von der gewünschten

Porosität des Formkörpers. Die Porosität ist in Fig. 1 auf der Ordinate in Vol-% bezogen auf das Volumen des Grünkörpers nach Entfernung des Platzhaltermaterials angegeben. Beim Mischen von Carbamid mit Titanpulver entsteht durch Umhüllen der befeuchteten Carbamidpartikeln mit Titanpulverteilchen ein gut schüttbares Agglomerat.

Das Titanpulver/Carbamid-Gemisch wird in einem Rezipienten im Vakuum bei einem Druck von $10 \exp^{-3}$ und Erwärmen des Grünkörpers, im Ausführungsbeispiel mit 5 bis 20 K/min, bis auf den Schmelzpunkt des Carbamids (in Vakuum bei 134°C) aufgeheizt. Bei Erreichen des Schmelzpunktes wird die Aufheizrate auf 0,5 K/min verringert und der jetzt infolge Sublimation des Carbamids entstehende Carbamiddampf unter Beibehaltung des Vakuums abgezogen. Der Grünkörper wird zur vollständigen rückstandsfreien Entfernung des Carbamids noch bis auf 170°C aufgeheizt. Es verbleibt danach ein Titangerüst mit Hohlräumen an den Stellen, die zuvor mit Carbamid gefüllt waren.

Der poröse Grünkörper wird anschließend gesintert. Hierzu erfolgt im Vakuum bei 10 mbar eine Aufheizung mit einer Aufheizgeschwindigkeit von ca. 1,0 K/min bis zu einer Temperatur von 1400°C . Mit einer Haltezeit von 1,5 h konnte dabei für das Titangerüst eine Verdichtung auf 99% der theoretisch maximal möglichen Dichte (TD) des Titans erreicht werden. Das Abkühlen des gesinterten Grünkörpers auf Raumtemperatur ist weniger kritisch, die Temperatur im Rezipienten kann bei Vakuum so schnell wie möglich gesenkt werden.

In Fig. 2 sind in Abhängigkeit von der Konzentration des Platzhaltermaterials im Metallpulvergemisch in Vol% (Abszisse) die Dichteabnahmen mit steigender Platzhalterkonzentration für Grün- und Formkörper wie folgt angegeben:

- Funktion a) für Grünkörper aus Metallpulver/Platzhaltermaterial-Gemisch,
- Funktion b) für Grünkörper nach Entfernung des Platzhaltermaterials und
- Funktion c) für gesinterte Formkörper.

Die zuletzt genannten Werte gelten für einen Formkörper, der aus einem mit einem Preßdruck von 166 MPa hergestellten Grünkörper gesintert wurde. Dabei beträgt die lineare Schrumpfung von unbehandeltem Grünkörper verglichen mit dem gesinterten Formkörper für ein 1 : 1 Metallpulver/Platzhaltermaterial-Gemisch 11,5%, bei 80 Gew.-% Platzhaltermaterial zu 20% Metallpulver 14,5%.

Die im Formkörper gebildeten Poren lassen sich durch Partikelgröße und Partikelform des verwendeten Platzhaltermaterials beeinflussen. Im allgemeinen weist die Körnung von Carbamidpulver Werte im Bereich zwischen 10 μm bis zu 1 bis 2 cm auf. Die Körnung wird nach gewünschter Porenweite und Porenform des zu fertigenden Formkörpers gewählt.

Bei Verwendung von Carbamid mit Titanpulver entstehen in den Porenhäuten kleine Öffnungen, die zu einer offenporigen Struktur des verpreßten Metallpulvermaterials führen. Die Korngrößen im Strukturmaterial nach dem Sintern der Grünkörper entsprechen den Korngrößen des Ausgangspulvers des Carbamids. Bei dem im Ausführungsbeispiel aus Titanpulver hergestellten Grünkörpern ergab sich beim Sintern bei 1400°C und einer Haltezeit von maximal 1,5 h kein Kornwachstum. Erst bei Überschreiten dieser Haltezeit stellte sich ein Kornwachstum ein. Rechnerisch ergab sich aus der

Porosität der Formkörper und der verbliebenen Masse Titan nach dem Sintern für die Materialverdichtung des Titangerüsts ein Wert von 99,9% TD.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung hochporöser Formkörper aus Metall, mit nachfolgenden Verfahrensschritten;

- ein als Ausgangsmaterial verwendetes Metallpulver wird mit Platzhaltermaterial vermischt,
- aus der Mischung wird ein dem herzustellenden Formkörper entsprechender Grünkörper gepreßt,
- das Platzhaltermaterial wird aus dem Grünkörper entfernt,
- der Grünkörper wird zum Formkörper gesintert,

dadurch gekennzeichnet,

daß ein in Vakuum bei einer Temperatur unterhalb der Sintertemperatur des Metallpulvers sublimierendes Platzhaltermaterial verwendet wird, das aus dem Grünkörper unter Vakuum oder Schutzgas thermisch ausgetrieben und dessen dabei entstehender Dampf abgezogen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Platzhaltermaterial Carbamid eingesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Grünkörper bis zum Schmelzpunkt des Platzhaltermaterials mit hoher, danach mit geringerer Wärmezufuhr bis zu einer Temperatur aufgeheizt wird, bei der der Dampf aus dem Grünkörper entfernt ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Platzhaltermaterial in spritziger oder spratziger Form verwendet wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Platzhaltermaterial vor Zugabe von Metallpulver befeuchtet wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

